

(51) International patent classification⁷: C11D 3/37, C08G 69/40	A1	(11) International publication number: WO 00/56852 (43) International publication date: 28 September 2000 (28.09.00)
(21) International application number: PCT/FR00/00687 (22) International filing date: 20 March 2000 (20.03.00) (30) Data relating to the priority: 99/03,453 19 March 1999 (19.03.99) FR (71) Applicant (for all designated States except US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): CANIVENC, Edith [FR/FR]; 133, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). PERIER, Marie-Eve [FR/FR]; 23, avenue Hector Berlioz, F-69009 Lyon (FR). BODRERO, Sylvie [FR/FR]; 58, place des Basses Barolles, F-69230 Saint-Genis-Laval (FR). MORVAN, Mikel [FR/FR]; 30-32, rue de Belfort, F-92400 Courbevoie (FR). LAGRANGE, Jean-Paul [FR/FR]; 24, rue G.M. Witkowski, F-69005 Lyon (FR). (74) Representative: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Designated states: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With the International Search Report.

As printed

(54) Title: USE OF COPOLYMERS DERIVED FROM POLYAMIDES AS GELLING AGENTS FOR COMPOUNDS WITH LOW POLARITY

(54) Titre: UTILISATION DE COPOLYMERES DERIVES DE POLYAMIDES EN TANT QUE GELIFIANTS DE COMPOSES PEU POLAIRES

(57) Abstract

The invention concerns the use of copolymers comprising at least polyoxyalkylene polyamide functions, as gelling agents for compounds with low polarity or ionic surfactants. Said sequence copolymers comprise the following units: $-X-(R^1)_m-(OA)_n-X-$ (I), and $-[NH-R^2-NHCO-R'^2-CO]_r$ (IIa), and/or $-[NH-R^3-CO]_r$ (IIb), and $-OC-R^4-CO-$ (III) units wherein R^1 , R'^1 , R^2 , R'^2 , R^3 and R^4 represent a hydrocarbon radical; X corresponds to the terminal function of said unit after reaction with an amine function or carboxylic acid; OA, an oxyethylenic, oxypropylenic and/or oxybutylenic radical; m is equal to 0 or 1; n is an integer ranging between 4 and 800; r and s are such that the number of amide bonds ranges between 1 and 15, for each unit (I); the mol ratio of the number of units (III)/number of units (I) ranges between 0.5/1 and 1.4/1 and the molar mass in number of the copolymer is less than 10000 g/mol.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet l'utilisation de copolymères comprenant au moins des fonctions polyamides, polyoxyalkylénées, en tant que gélifiants de composés peu polaires ou tensioactifs ioniques. Ces copolymères séquences comprennent les motifs suivants: $-X-(R^1)_m-(OA)_n-X-$ (I), et $-[NH-R^2-NHCO-R'^2-CO]_r$ (IIa), et/ou $-[NH-R^3-CO]_r$ (IIb), et $-OC-R^4-CO-$ (III); motifs dans lesquels, R^1 , R'^1 , R^2 , R'^2 , R^3 et R^4 représentent un radical hydrocarboné; X correspond à la fonction terminale dudit motif après réaction avec une fonction amine ou acide carboxylique; OA, un radical oxyéthyléné, oxypropyléné et/ou oxybutyléné; m est égal à 0 ou 1; n est un nombre entier compris entre 4 et 800; r et s sont tels que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I); le rapport molaire du nombre de motifs (III) au nombre de motifs (I) est compris entre 0,5/1 à 1,4/1 et la masse molaire en nombre du copolymère est inférieure à 10000 g/mol.

ONLY FOR INFORMATION

Codes used to identify the PCT member States on the flyleaves of the brochures in which international applications made under the PCT are published.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia-Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	Former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Ivory Coast	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PL	Poland		
CN	China	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
DK	Denmark	LR	Liberia	SE	Sweden		
EE	Estonia			SG	Singapore		

UTILISATION DE COPOLYMERES DERIVES DE POLYAMIDES EN TANT QUE GELIFIANTS DE COMPOSES PEU POLAIRES

La présente invention a pour objet l'utilisation de copolymères comprenant au moins des fonctions polyamides, polyoxyalkylénées, en tant que gélifiants de composés peu polaires ou de tensioactifs, de préférence non ioniques.

S'il existe de nombreuses possibilités de préparer des gels aqueux, les gels de composés peu polaires ou de tensioactifs restent peu développés, bien que beaucoup de domaines puissent être intéressés par l'obtention de tels gels. C'est le cas notamment du domaine de la cosmétique (par exemple les crèmes solaires) ; celui du nettoyage/décapage industriel (traitement de surfaces verticales) ; celui du domaine phytosanitaire (maintien en suspension de matières actives sensibles à l'hydrolyse, par exemple) ; celui des encres d'imprimerie ; celui de la détergence ; celui des travaux publics et du bâtiment ; celui de la papeterie (par exemple, formulation d'anti-mousses destinés à la fabrication de la pâte à papier) ; celui des explosifs (par exemple, gélification d'ergols ou de propergols pour applications militaires et civiles) ou encore celui des fluides hydrauliques.

La présente invention a pour but de proposer un moyen simple et efficace de gélification de milieux peu polaires ou de tensioactifs.

Ainsi, elle a pour objet l'utilisation en tant que gélifiant de composé peu polaire ou de tensioactif non ionique, d'au moins un copolymère séquencé comprenant les motifs suivants :

- X - (R¹)_m - (OA)_n - X - (I), et
- [NH- R² - NHCO - R'² - CO]_r - (IIa), et/ou
- [NH - R³ - CO]_s - (IIb), et
- OC - R⁴ - CO - (III)

motifs dans lesquels :

- X correspond à la fonction terminale dudit motif après réaction avec une fonction amine ou acide carboxylique ;
- R¹ identiques ou non, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 4 atomes de carbone ;
- OA identiques ou non, représentent un radical oxyéthyléné, oxypropyléné, oxybutyléné ou leurs mélanges ;
- R², R'², R³, R⁴, identiques ou non, représentent :
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 18 atomes de carbone,
 - un radical aryle comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués,
- m est égal à 0 ou 1,

- n est un nombre entier compris entre 4 et 800,
- r est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I),
- s est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I),
- le rapport molaire du nombre de motifs (III) au nombre de motifs (I) est compris entre 0,5/1 et 1,4/1 ;
- les différents motifs sont liés entre eux au moins par des liaisons amides ;
- la masse molaire en nombre du copolymère est inférieure à 100000 g/mol.

10 Mais d'autres caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Avant de décrire plus précisément le copolymère mis en œuvre dans l'invention, la nature du composé susceptible d'être gélifié selon l'invention va être donnée.

15 Ainsi, on entend par composé peu polaire, tout constituant liquide à la température de préparation et/ou d'utilisation de la formulation dont il est l'un des éléments constitutifs.

Par ailleurs, ce liquide, situé dans l'espace de solubilité de HANSEN (Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters - Allan F.M. BARTON, CRC Press Inc., 1983 -), présente plus particulièrement les paramètres suivants :

- 20 . δP d'interactions Keesom inférieur ou égal à $16,5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$
- . δH de liaisons hydrogène inférieur à $10,5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ ou égal
- . δD d'interactions London supérieur ou égal à $15 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Plus particulièrement, le coefficient δP est compris entre 2 et $16,5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

De préférence, le coefficient δP est compris entre 2 et $10,5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

25 Notons que le coefficient δD est habituellement compris entre 15 et 23.

A titre d'exemples non limitatifs de composés peu polaires, on peut citer :

- 30 . les triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés ayant au moins 12 atomes de carbone et de préférence de 14 à 20 atomes de carbone ; il peut s'agir de triglycérides de synthèse ou de préférence naturels, tels que les huiles végétales du type huile de colza, huile de soja, huile d'arachide, huile de beurre, huile de graine de coton, huile de lin, huile de noix de coco, huile d'olive, huile de palme, huile de pépin de raisin, huile de poisson, huile de ricin, huile de coprah ;
- . les esters méthyliques d'acides gras saturés ou insaturés ayant au moins 12 atomes de carbone et de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, comme l'oléate de méthyle ;
- 35 . les esters d'alkyle en C_1 - C_8 , aliphatiques ou cycliques, d'acides monocarboxyliques saturés, comme l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de cyclohexyle ;
- . les composés terpéniques (D-limonène, L-limonène...) ;

- . les diesters d'alkyle en C₁-C₄ d'au moins un diacide aliphatique en C₄-C₆. On met en œuvre plus particulièrement des mélanges d'esters de diacides qui sont des esters dérivés essentiellement des acides adipique, glutarique et succinique, les groupes alkyles de la partie ester étant surtout choisis parmi les groupes méthyle et éthyle, mais
- 5 . pouvant être également propyle, isopropyle, butyle, n-butyle et isobutyle ;
- . l'anisole ;
- . la n-méthylpyrrolidone ;
- . le diméthylsulfoxyde ;
- . les cétones comme la cyclopentanone, la méthylisobutylcétone ;
- 10 . les polyalkylène glycols, comme le polyéthylène glycol 400, le polypropylène glycol 400.

La présente invention peut être mise en œuvre pour la gélification d'un composé peu polaire ou d'un mélange de plusieurs d'entre eux.

- Les tensioactifs, et plus particulièrement les tensioactifs non ioniques, peuvent de
- 15 même être gélifiés selon le procédé de la présente invention.

Plus particulièrement, le tensioactif se présente sous la forme d'un liquide à la température de préparation et/ou d'utilisation de la formulation dont il est l'un des éléments constitutifs.

- En outre, le tensioactif est de préférence exempt de solvant polaire, mais s'il est
- 20 présent, la teneur en solvant dans ce tensioactif reste telle qu'elle n'empêche pas la gélification ultérieure dudit tensioactif.

A titre de tensioactif non ionique convenant tout particulièrement à l'invention, on peut citer, sans toutefois avoir l'intention de s'y limiter :

- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés,
- 25 polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les Triton X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy, les Igepal NP2 à NP17 de Rhodia Chimie ;
- . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs
- 30 oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les Tergitol 15-S-9, 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., Neodol 45-9, 23-65, 45-7, 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy, Kyro EOB commercialisé par Procter & Gamble Cy, les Synperonic A3 à A9 de ICI, les Rhodasurf IT, DB et B de Rhodia Chimie ;
- 35 . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2 000 à 10 000, tels les Pluronic commercialisés par BASF ;

- les amidoamines alcoylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène (oxyéthylène de préférence ;
- les hydrocarbures terpéniques alcoylés tels que les α - ou β - pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ; comme
5 notamment ceux décrits dans la demande internationale WO 96/01245, à laquelle on pourra notamment se référer ;
- les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation (par exemple par catalyse acide) du glucose avec des alcools gras primaires (US-A-3 598 865 ; US 4 565 647 ; EP 132 043 ; EP 132 046 ...) présentant un groupe alkyle en
10 C₄-C₂₀, de préférence en C₈-C₁₈ ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3, de préférence de l'ordre de 1,1 à 1,8 par mole d'alkylpolyglycoside (APG) ; on peut mentionner notamment ceux présentant un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole ; un groupe alkyle en C₁₂-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole ; un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,5 motif
15 glucose par mole ; un groupe alkyle en C₈-C₁₀ et en moyenne 1,6 motif glucose par mole ; commercialisés respectivement sous les dénominations GlucoPON 600 EC[®], 600 CSUP[®], 650 EC[®], 225 CSUP[®], par Henkel.

La présente invention permet de gélifier l'un des tensioactifs mentionnés ci-dessus, de même que leurs mélanges.

20 Le copolymère va maintenant être décrit.

Comme indiqué précédemment, le copolymère comprend des motifs (I) à (III), qui, plus particulièrement, sont répartis de manière aléatoire.

Le copolymère comprend des liaisons amides, des liaisons éther provenant du motif (I), et selon la nature des fonctions réactives du motif (I) éventuellement des
25 liaisons ester et uréthane .

Par ailleurs, les fonctions terminales de ce copolymère sont des amines, plus particulièrement des amines primaires, des acides carboxyliques et éventuellement des alcools.

Le copolymère comprend au moins un motif (I) de formule suivante :

30 - X - (R¹)_m - (OA)_n - X -

formule dans laquelle :

- X correspond à la fonction terminale dudit motif après réaction avec une fonction amine ou acide carboxylique ;
- R¹ identiques ou non, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant
35 2 à 4 atomes de carbone ;
- OA identiques ou non, représentent un radical oxyéthyléné, oxypropyléné, oxybutyléné ou leurs mélanges ;
- m est égal à 0 ou 1,

- n est un nombre entier compris entre 4 et 800.

Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, le motif (I) du copolymère comprend un enchaînement de radicaux oxyéthylénés, oxypropylénés, ou oxybutylénés, ou une combinaison de deux ou trois de ces motifs, la somme des motifs étant égale à n.

Il est à noter que les copolymères faisant l'objet de l'utilisation selon l'invention, peuvent, en fonction de leur utilisation ultérieure, avoir leur structure adaptée, notamment à travers la nature et le nombre de motifs oxyalkylénés. Ainsi, par exemple, la compatibilité du copolymère avec un composé très peu polaire peut être augmentée en diminuant le nombre de radicaux oxyéthylénés, et/ou en augmentant le nombre de radicaux oxypropylénés, voire oxybutylénés.

De préférence, le nombre de motifs OA est compris entre 4 et 300.

X correspond à la fonction terminale dudit motif après réaction avec une fonction amine ou acide carboxylique. Pour être plus précis, X provient de la réaction de monomère(s) ou de prépolymère(s), qui sont, pour le copolymère faisant l'objet de l'invention, à l'origine du motif (I), avec une fonction amine ou acide carboxylique.

Il est à noter qu'il est avantageux de mettre en œuvre des prépolymères correspondant au motif (I) obtenus extemporanément, et possédant des fonctions terminales susceptibles de réagir avec des fonctions amines ou acides carboxyliques.

Parmi ces fonctions terminales convenables, on peut citer tout particulièrement les alcools, les amines, les acides carboxyliques, les époxydes, les isocyanates.

Ainsi, dans le cas où X provient de la réaction d'une fonction terminale amine avec un acide carboxylique, c'est-à-dire une fonction amide, X correspond à la fonction suivante : - NH -. Dans le cas où X provient de la réaction d'une fonction terminale alcool avec un acide carboxylique, c'est-à-dire une fonction ester, X correspond à la fonction suivante : - O - ; et ainsi de suite.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le motif (I) présente un X résultant de la réaction d'une fonction amine avec un acide carboxylique, alors m vaut 1.

Selon ce mode particulier, lorsque le radical OA est un radical oxyéthyléné, le radical R^1 peut contenir 2 à 4 atomes de carbone. Lorsque le radical OA est un radical oxypropyléné ou oxybutyléné, le radical R^1 comprend plus particulièrement 3 ou 4 atomes de carbone, respectivement.

De tels motifs (I) dérivent de diamines polyoxyalkylénées. Ces composés sont bien connus de l'homme de l'art, et sont commercialisés notamment sous la marque Jeffamine® (Texaco - Huntsmann).

Selon un deuxième mode de réalisation préféré de l'invention, le motif (I) présente un X résultant de la réaction d'un alcool avec un acide carboxylique, alors m, de préférence, vaut 0.

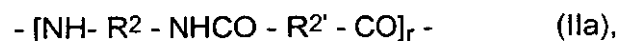
Les motifs (I) correspondant à cette variante proviennent de polyalkylèneglycols ou de copolymères de polyalkylèneglycols séquencés ou statistiques.

Des composés pouvant être utilisés dans la présente invention sont notamment commercialisés sous la marque Pluronic PE® (BASF).

Dans les cas où le motif (I) présente un X résultant de la réaction d'un époxyde, d'un isocyanate avec une amine ou un acide carboxylique, alors m est de préférence égal à 0.

Le copolymère selon l'invention peut comprendre un seul type de motif (I) ou une combinaison de plusieurs d'entre eux, que ces derniers soient différenciés par la nature de leurs motifs X et/ou de leurs motifs OA.

Les seconds types de motifs du copolymères mis en œuvre dans l'invention sont de formule suivantes :



et/ou



formules dans lesquelles :

- R^2 , $R^{2'}$, R^3 , R^4 , identiques ou non, représentent :
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 18 atomes de carbone,
 - un radical aryle comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués,
- r est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I),
- s est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I).

Plus particulièrement, les radicaux R^2 , $R^{2'}$ et R^3 , identiques ou différents, représentent des radicaux, linéaires ou ramifiés, comprenant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence des radicaux méthylène, éventuellement porteurs d'un ou plusieurs radicaux méthyle.

Selon un mode de réalisation préféré, lesdits radicaux, identiques ou non, sont choisis, notamment, parmi les radicaux divalents éthyle, 1-méthyle-éthyle, propyle, 1-méthyle-propyle, butyle, hexyle, heptyle, octyle, décyle, undécyle, lauryle.

Une autre possibilité est constituée par des radicaux R^2 , $R^{2'}$ et R^3 identiques ou différents, représentant des radicaux aryles comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués.

Dans le cas où les radicaux précités ne comprennent qu'un seul noyau aromatique, de préférence à 6 atomes de carbone, les fonctions réactives (acides carboxyliques et/ou amines) se trouvent en position ortho, méta ou para.

Notons que dans le cas où les radicaux précités comprennent plusieurs noyaux aromatiques, de préférence deux noyaux aromatiques, ces derniers peuvent être péricondensés ou liés par des groupes inertes, tels que les liens valentiels simples, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les radicaux comprenant deux noyaux aromatiques, on peut citer tout particulièrement les radicaux naphyles divalents rattachés aux fonctions réactives (acides carboxyliques et/ou amines) par les atomes de carbone 1 et 2, 1 et 4, 1 et 5, 1 et 6, 1 et 7, 2 et 7.

Les valeurs de r et s sont plus particulièrement comprises entre 5 et 10, pour chaque motif (I).

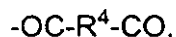
Les motifs (IIa) sont obtenus par la réaction d'une diamine avec un diacide, les motifs (IIb) par la réaction d'acides aminés ou de lactames.

De tels motifs peuvent être obtenus in situ, lors de la préparation du copolymère mis en œuvre dans l'invention, ou bien préparés extemporanément ; l'obtention de ces motifs se faisant conformément à un procédé classique de polyamidification, qui sera décrit en détails dans ce qui va suivre.

Ainsi, selon une variante préférée de l'invention, on utilise, en tant que motifs (IIa) ou (IIb) des polyamides, tels que le polyamide 6, le polyamide 10, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 6,6, ou un copolymère statistique d'au moins deux d'entre eux, en toutes proportions, de préférence 50/50.

Il est à noter que l'emploi de motifs (IIa) et (IIb) qui viennent d'être décrits, présente l'avantage supplémentaire de permettre d'obtenir un copolymère dont le point de fusion n'est pas très élevé, ce qui facilite la préparation du gel, durant laquelle le polymère est fondu.

Quant aux motifs (III), leur formule est la suivante :



dans laquelle R^4 , identiques ou différents, ont la même signification que celle donnée pour les radicaux R^2 à R^3 précisée ci-dessus. On pourra donc s'y référer.

Les motifs (III) proviennent des diacides correspondants.

Le rapport molaire du nombre de motifs (III) à la somme du nombre des motifs (I) est compris entre 0,5/1 et 1,4/1. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le nombre de motifs (III) est tel qu'il soit voisin de la stœchiométrie entre le nombre de fonctions amines, carboxyliques, et éventuellement alcools, isocyanate et époxy .

Les copolymères, ou le mélange de copolymères, mis en œuvre dans l'invention présentent en outre l'avantage d'avoir un point de fusion relativement faible, c'est-à-dire

inférieur à environ 190°C, plus particulièrement compris entre 70 et 190°C, de préférence entre 100 et 190°C.

Les copolymères qui viennent d'être décrits peuvent être préparés par réaction d'acides dicarboxyliques, de composés polyoxyalkylénés possédant des fonctions terminales susceptibles de réagir avec des fonctions amines ou acides carboxyliques (sous forme de monomères ou de prépolymères), d'acides aminés ou de lactames, ou encore de polyamides.

On procède en mettant en contact les divers réactifs, de préférence en l'absence de solvant.

Cette première étape est généralement réalisée sans chauffage. Cependant dans le cas où l'un ou plusieurs des réactifs se trouve sous une forme solide, l'opération est réalisée à une température au moins égale au point de fusion le plus élevé.

Les divers réactifs sont mis en œuvre dans des quantités adéquates pour obtenir un copolymère tel que défini plus haut.

Une fois la mise en contact effectuée, la réaction de polymérisation proprement dite est réalisée. Pour ce faire, la température est portée à une valeur généralement comprise entre 100°C et 300°C. Lors de cette étape, l'eau de réaction est évaporée.

Les conditions de pression lors de la réaction de polymérisation peuvent être déterminées sans difficulté par l'homme du métier.

On peut utiliser de manière facultative un catalyseur pour favoriser la réaction de polyamidification, comme par exemple l'acide hypophosphoreux, l'acide phénylphosphinique, l'acide phénylphosphonique ou le phosphite de tris(nonylphényle).

On peut également mettre en œuvre un catalyseur favorisant la polyesterification si nécessaire. Parmi les catalyseurs utilisables, on peut citer les catalyseurs à base de titane, de zirconium, entre autres, comme par exemple le tétrabutylorthotitanate de titane, le tétrabutylorthozirconate.

Le catalyseur peut représenter de 0 % à 1 % en poids par rapport au poids total des différents monomères, plus particulièrement jusqu'à 0,5 %, et de préférence entre quelques dizaines et quelques centaines de parties par million.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les copolymères mis en œuvre dans l'invention ont une masse molaire en nombre inférieure ou égale à 100 000 g/mole, plus particulièrement comprise entre 10 000 et 50 000 g/mole.

Notons que les masses molaires en nombre des copolymères ont été évaluées par chromatographie par exclusion stérique, en employant le polystyrène comme étalon.

Les copolymères sont plus particulièrement utilisés à raison de 0,1 à 15 % en poids par rapport au composé peu polaire ou du tensioactif. De manière avantageuse,

la teneur en copolymère est comprise entre 0,5 et 10 % en poids par rapport à la même référence.

Dans le cas d'une gélification d'un composé peu polaire, il est à noter que le copolymère mis en œuvre dans la présente invention peut être associé à au moins un tensioactif, non ionique ou anionique, afin de rendre auto-émulsionnable ledit composé peu polaire.

Dans un tel cas, le tensioactif est de préférence exempt de solvant polaire, ou en tout cas la teneur en solvant dans ce tensioactif, s'il est présent, doit être telle qu'elle n'empêche pas la gélification ultérieure du mélange copolymère / tensioactif / composé peu polaire.

Parmi les tensioactifs non ioniques convenables, on peut citer :

- les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les Triton X-45, X-114, X-100 ou X-102 (Rohm & Haas), les Igepal NP2 à NP17 (Rhodia Chimie) ;
- les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les Tergitol 15-S-9, 24-L-6 NMW (Union Carbide Corp.), Neodol 45-9, 23-65, 45-7, 45-4 (Shell Chemical Cy), Kyro EOB (Procter & Gamble Cy), les Synperonic A3 à A9 (ICI), les Rhodasurf IT, DB et B (Rhodia Chimie) ;
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés d'origine végétale ou animale, comme par exemple le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de pépins de raisin, l'huile de poisson, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco.
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2 000 à 10 000, tels les Pluronic (BASF) ;
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les Tetronic (BASF) ;
- les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C₈-C₁₈ contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;
- les amides d'acides gras en C₈-C₂₀ contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
- les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
- les amidoamines alcoxylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène (oxyéthylène de préférence) ;
- les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;

- les hydrocarbures terpéniques alcoxylés tels que les α - ou β - pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ; comme ceux décrits dans le brevet WO 96/01245 ;
 - les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation (par exemple par catalyse acide) du glucose avec des alcools gras primaires (US-A-3 598 865 ; US 4 565 647 ; EP 132 043 ; EP 132 046 ...) présentant un groupe alkyle en C₄-C₂₀, de préférence en C₈-C₁₈ ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3, de préférence de l'ordre de 1,1 à 1,8 par mole d'alkylpolyglycoside (APG) ; on peut mentionner notamment ceux présentant un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole ; un groupe alkyle en C₁₂-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole ; un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,5 motif glucose par mole ; un groupe alkyle en C₈-C₁₀ et en moyenne 1,6 motif glucose par mole ; commercialisés respectivement sous les dénominations GlucoPON 600 EC[®], 600 CSUP[®], 650 EC[®], 225 CSUP[®], (Henkel).
- En ce qui concerne les tensioactif anioniques, on met plus particulièrement en œuvre des tensioactifs qui se présentent sous forme de liquide ou sous forme soluble dans le composé peu polaire. On peut mentionner à titre d'exemple :
- les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO₃M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M un cation choisi parmi un métal alcalin ou alcalino-terreux (sodium, potassium, lithium, calcium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;
 - les alkylsulfates de formule ROSO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation tel que défini ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
 - les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
 - les esters phosphates alcoxylés (éthoxylés et/ou propoxylés) dérivant d'alcools aliphatiques, d'alkylphénols ou d'alkylarylphénols ;
 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits

dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates ;

- 5 · les sophorolipides, tels que ceux sous forme acide ou lactone, dérivés de l'acide 17-hydroxyoctadécénique ;

le cation associé a la même définition que celle indiquée pour M, ou est un atome d'hydrogène.

- 10 Dans le cas où un tensioactif est présent, la quantité utilisée est plus particulièrement comprise entre 5 et 20 % en poids par rapport au composé peu polaire.

L'avantage d'introduire un tensioactif dans le mélange copolymère / composé peu polaire est de rendre le gel résultant auto-émulsionnable.

- 15 Le copolymère selon l'invention peut de même être mis en œuvre avec une charge, comme par exemple une charge à structure lamellaire. A titre d'illustration, les smectites (montmorillonite, beidellite, nontronite, hectorite, saponite, ...) peuvent être utilisées.

La teneur en charge varie dans un large domaine. Avantageusement, et quand elle est présente, sa teneur peut représenter jusqu'à 20 % en poids du copolymère.

Cette charge peut être mise en œuvre de plusieurs façons.

- 20 La première consiste à l'utiliser lors de la préparation du copolymère. Cette possibilité présente l'avantage surprenant de faire diminuer le point de fusion du copolymère ainsi obtenu. Ceci peut s'avérer intéressant lors de la mise en œuvre du copolymère pour la préparation du gel.

- 25 La seconde consiste à ajouter la charge lors de l'utilisation du copolymère. Une telle opération permet d'augmenter la dureté du gel résultant.

Bien évidemment, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en combinant ces deux variantes.

- 30 L'un des domaines d'application du mélange comprenant le copolymère et le composé peu polaire ou le tensioactif, concerne les formulations destinées au nettoyage, au décapage de peintures et de vernis, sur des surfaces diverses, telles que les métaux par exemple.

- 35 L'intérêt de ce mélange selon l'invention est qu'il permet d'obtenir une composition présentant une forte viscosité ce qui rend plus efficace l'opération de nettoyage/décapage par un meilleur "accrochage" de la composition active sur le support à traiter.

Les mélanges selon l'invention peuvent par exemple être utilisés pour le nettoyage/décapage des surfaces verticales.

Un autre domaine d'application du mélange selon l'invention est relatif à celui de la détergence industrielle, pour lequel il permet de disposer d'un moyen de gélifier des solutions comprenant par exemple des composés du type des limonènes.

Il permet de même de gélifier des additifs liquides pour formulations détergentes solides.

Le mélange selon l'invention peut aussi être utilisé dans le domaine phytosanitaire.

Il peut être avantageux de disposer de mélanges gélifiés comprenant une ou plusieurs matières actives liquides, solubilisées ou maintenues en suspension, dans un solvant adéquat, dès l'instant que ces mélanges présentent les paramètres de solubilité compris dans les gammes indiquées ci-dessus.

En effet, de tels mélanges sont stables jusqu'à des températures d'au moins environ 50°C.

Le mélange selon l'invention peut aussi trouver une application dans le domaine des encres d'imprimerie, avec la gélification d'huiles minérales ou végétales entre autres.

Les mélanges selon l'invention sont obtenus en mettant en contact le copolymère avec le composé peu polaire ou le tensioactif, et le cas échéant, les additifs précités.

Cette mise en contact a lieu de préférence à chaud pendant une durée suffisante pour dissoudre ou disperser le (co)polymère. Par exemple, une température d'au moins 90 °C convient à la mise en œuvre de l'invention. De manière avantageuse, on peut effectuer la dissolution ou la dispersion à une température à laquelle le copolymère se trouve à l'état fondu.

Dans le cas de la gélification de composés peu polaires, il se peut que le point de fusion des copolymères décrits auparavant soit plus élevé que le point éclair desdits composés peu polaires. Par conséquent, l'opération de mise en contact peut avoir lieu de manière préférée sous un courant d'azote.

La durée de mise en contact est plus particulièrement telle que le copolymère soit dissous.

Une fois la dissolution réalisée, le mélange est refroidi sans agitation pour faciliter l'apparition du gel.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

35

EXEMPLE 1

1) préparation du copolymère

Dans un réacteur en verre, sont introduits les réactifs suivants :

Composé	% poids	Nombre de moles
Jeffamine ED 2003 (*)	76,1	1
Acide adipique	4,9	1
Acide amino caproïque	9,5	2,19
Acide amino undécanoïque	9,5	1,43
Catalyseur H_3PO_2	500 ppm	

(*) Jeffamine ED 2003 (Huntsmann) ; $M_n = 2276$ g/mol ; rapport molaire oxyde d'éthylène (OE) / oxyde de propylène (OP) = 37,5/5,5 ;

5

Le réacteur est alors purgé (vide/azote) et la température est augmentée jusqu'à 230°C, sous azote. Après maintien une heure à cette température, on applique progressivement, en une demi-heure, un vide de 1 mbar, à 230°C. On maintient de telles conditions pendant 10 minutes.

10

On obtient un copolymère bloc comprenant en moyenne 4 liaisons amide par bloc polyamide (détermination par RMN). En outre, la masse molaire en nombre est d'environ 46400 g/mol (détermination par chromatographie par exclusion stérique; étalon polystyrène).

15

2) Préparation d'un gel

Le copolymère obtenu précédemment est dissous à chaud (au-delà du point de fusion du copolymère), sous un courant d'azote, dans du Rhodiasolv RPDE, commercialisé par Rhodia Chimie (mélange d'esters courts d'acides adipique glutarique et succinique). Le copolymère est présent à 1 % en poids par rapport au Rhodiasolv RPDE.

20

Une fois la dissolution réalisée, le mélange est refroidi sans agitation pour faciliter l'apparition du gel.

Le gel est stable jusqu'à 50°C

25

EXEMPLE 2

1) préparation du copolymère

On procède comme dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la composition mise en œuvre est la suivante :

30

Composé	% poids	Nombre de moles
Jeffamine D 2000 (*)	66,6	1
Acide adipique	4,85	1
Acide amino caproïque	28,5	6,59
Catalyseur H_3PO_2	500 ppm	

(*) Jeffamine D 2000 (Texaco) ; $M_n = 2002$ g/mol ; polyoxyde de propylène.

On obtient un copolymère bloc comprenant en moyenne 5 liaisons amide par bloc polyamide (détermination par RMN). En outre, la masse molaire en nombre est d'environ 17200 g/mol (détermination par chromatographie par exclusion stérique; étalon polystyrène).

2) Préparation d'un gel

Le copolymère obtenu précédemment est dissous à chaud sous un courant d'azote, dans de l'Oléate de Méthyle PHYTOROB 926-67 commercialisé par NOVANCE. Le copolymère est présent à 1 % en poids par rapport à l'Oléate de Méthyle.

Une fois la dissolution réalisée, le mélange est refroidi sans agitation.

Le gel est stable jusqu'à 50°C

EXEMPLE 3

1) préparation du copolymère avec une charge minérale

On procède comme dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la composition mise en œuvre est la suivante :

Composé	% poids	Nombre de moles
Jeffamine D 2000 (*)	66,6	1
Acide adipique	4,85	1
Acide amino caproïque	14,3	3,3
Acide amino undécanoïque	14,3	2,15
Catalyseur H_3PO_2	500 ppm	
Montmorillonite (**)	X	

(*) Jeffamine D 2000 (Texaco) ; $M_n = 2002$ g/mol ; polyoxyde de propylène.

(**) Montmorillonite SCPX 1789 de LAPORTE, non traitée.

X représente 0 %, 5 %, 20 % en poids rapporté au poids du copolymère.

On obtient un copolymère bloc comprenant en moyenne 5,5 liaisons amide par bloc polyamide (détermination par RMN).

2) Mesure des points de fusion

5

Teneur en montmorillonite	Point de fusion
0 %	127°C
5 %	116°C
20 %	111°C

EXEMPLE 4

Le copolymère obtenu à l'exemple 1 est dissous à chaud (au-delà du point de fusion du copolymère), sous un courant d'azote, dans du PPG 400 (polypropylène glycol de masse molaire en poids de 400 - commercialisé par Dow). Le copolymère est présent à 5 % en poids par rapport au PPG 400.

Une fois la dissolution réalisée, le mélange est refroidi sans agitation pour faciliter l'apparition du gel.

Le gel est stable jusqu'à 50°C

Un résultat similaire est obtenu en mettant en œuvre du PEG 400 (polyéthylène glycol de masse molaire en poids de 400 - commercialisé par Dow) avec 2 % de copolymère.

20

EXEMPLE 5

Le copolymère obtenu à l'exemple 1 est dissous à chaud dans du Synperonic A7 (alcool gras en C₁₂-C₁₄ comprenant 7 motifs oxyéthylénés - commercialisé par ICI). Le copolymère est présent à 2 % en poids par rapport au Synperonic A7.

On obtient un gel une fois la dissolution réalisée et le mélange refroidi sans agitation pour faciliter l'apparition du gel.

EXEMPLE 6

30

Le copolymère obtenu à l'exemple 1 est dissous à chaud, dans du nonylphénol 10 OE (Igepal NP10 - Rhodia Chimie). Le copolymère est présent à 5 % en poids par rapport au nonylphénol.

On obtient un gel une fois la dissolution réalisée et le mélange refroidi sans agitation pour faciliter l'apparition du gel.

EXEMPLE 7

5

Le copolymère obtenu à l'exemple 1 est dispersé à chaud dans un alkylpolyglycoside comprenant un motif alkyle en C12-C16 (Plantaren 1200). Le copolymère est présent à 5 % en poids par rapport au Plantaren.

On obtient un gel une fois la dispersion réalisée et le mélange refroidi sans agitation pour faciliter l'apparition du gel.

EXEMPLE 8

Le copolymère obtenu à l'exemple 1 est dissous à chaud dans un nopol contenant 3 motifs oxyde de propylène (OP) et 6,5 motifs d'oxyde d'éthylène (OE). Ce produit est obtenu en mettant en œuvre l'enseignement de la demande internationale WO 96/01245.

On obtient un gel une fois la dissolution réalisée et le mélange refroidi sans agitation pour faciliter l'apparition du gel.

20

REVENDECATIONS

1. Utilisation en tant que gélifiant de composé peu polaire ou de tensioactif non ionique, d'au moins un copolymère séquence comprenant les motifs suivants :

- 5 - X - (R¹)_m - (OA)_n - X - (I), et
 - [NH- R² - NHCO - R'² - CO]_r - (IIa), et/ou
 - [NH - R³ - CO]_s - (IIb), et
 - OC - R⁴ - CO - (III)

motifs dans lesquels :

- 10
 - X correspond à la fonction terminale dudit motif après réaction avec une fonction amine ou acide carboxylique ;
 - R¹ identiques ou non, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 4 atomes de carbone ;
 - OA identiques ou non, représentent un radical oxyéthyléné, oxypropyléné,
- 15
 - oxybutyléné ou leurs mélanges ;
 - R², R'², R³, R⁴, identiques ou non, représentent :
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 18 atomes de carbone,
 - un radical aryle comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués,
- 20
 - m est égal à 0 ou 1,
 - n est un nombre entier compris entre 4 et 800,
 - r est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I),
 - s est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque
- 25
 - motif (I),
 - le rapport molaire du nombre de motifs (III) au nombre de motifs (I) est compris entre 0,5/1 et 1,4/1 ;
 - les différents motifs sont liés entre eux au moins par des liaisons amides ;
 - la masse molaire en nombre du copolymère est inférieure à 100000 g/mol.

30

2. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les motifs (I) du copolymère comprennent un enchaînement de radicaux oxyéthylénés, ou oxypropylénés, ou oxyéthylénés/oxypropylénés, la somme des motifs étant égale à n.

- 35 3. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les radicaux R², R'², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent des radicaux, linéaires ou ramifiés, comprenant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence des radicaux méthylène, éventuellement porteurs d'un ou plusieurs radicaux méthyle.

4. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les radicaux R², R'², R³ et R⁴, identiques ou différents, sont choisis parmi :
- les radicaux éthyle, 1-méthyle-éthyle, propyle, 1-méthyle-propyle, butyle, hexyle, heptyle, octyle, décyle, undécyle, lauryle.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que radicaux R², R'², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent des radicaux aryles comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués.
6. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que radicaux R², R'², R³ et R⁴, identiques ou différents, comprennent :
- * un noyau aromatique, les fonctions réactives (amines ou acides carboxyliques) se trouvant en position ortho, méta ou para,
 - * deux noyaux aromatiques, liés par des groupes inertes, ou péricondensés comme les radicaux naphyles divalents, les fonctions réactives (amines ou acides carboxyliques) se trouvant sur les atomes de carbone 1 et 2, 1 et 4, 1 et 5, 1 et 6, 1 et 7, 2 et 7.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les motifs (IIa) ou (IIb) sont choisis parmi tels que le polyamide 6, le polyamide 10, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 6,6, ou un copolymère statistique d'au moins deux d'entre eux, en toutes proportions, de préférence 50/50.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que r et s, identiques ou différents, sont tels que le nombre de liaisons amides est compris entre 5 et 10, pour chaque motif (I).
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la masse moléculaire en nombre du copolymère est comprise entre 10000 et 50000 g/mol.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé peu polaire est situé dans l'espace de solubilité de HANSEN, et présente les paramètres suivants :
- δP d'interactions Keesom inférieur ou égal à $16,5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
 - δH de liaisons hydrogène inférieur à $10,5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
 - δD d'interactions London supérieur ou égal à $15 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif non ionique est choisi parmi :
- les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ;
 - les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ;
 - les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol ;
 - les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C₈-C₁₈ contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;
 - les amidoamines alcoylées contenant de 1 à 50 motifs oxyalkylénés ;
 - les hydrocarbures terpéniques alcoylés tels que les α - ou β - pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;
 - les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation du glucose avec des alcools gras primaires présentant un groupe alkyle en C₄-C₂₀, ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3 par mole d'alkylpolyglycoside.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de copolymère par rapport au composé peu polaire ou au tensioactif non ionique est comprise entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 0,5 et 10 % en poids.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, dans le cas de la gélification de composé peu polaire, le copolymère est associé à un tensioactif non ionique ou anionique.
14. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la quantité de tensioactif non ionique ou anionique, par rapport au composé peu polaire est comprise entre 5 et 20 % en poids.
15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère est associé à une charge à structure lamellaire.
16. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la quantité de charge représente jusqu'à 20 % en poids du copolymère.

17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisée en ce que la charge est introduite lors de la préparation du copolymère et/ou lors de l'utilisation de ce dernier.

5 **18.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire ou le tensioactif non ionique entrant dans la composition de formulations destinées au nettoyage de métaux.

10 **19.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire ou le tensioactif non ionique entrant dans la composition de formulations détergentes, utilisables dans le domaine industriel.

15 **20.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire ou le tensioactif non ionique entrant dans la composition de formulations destinées au décapage de peintures, de vernis.

20 **21.** Utilisation selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire ou le tensioactif non ionique entrant dans la composition de formulations destinées au nettoyage ou au décapage de surfaces verticales.

25 **22.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire ou le tensioactif non ionique entrant dans la composition de formulations destinées au traitement des plantes.

23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire ou le tensioactif non ionique entrant dans la composition de formulations utilisées dans le domaine des encres d'imprimerie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/37 C08G69/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 521 330 A (F. OLSTOWSKI ET AL.) 4 June 1985 (1985-06-04) claims	1
A	US 4 795 590 A (D. KENT ET AL.) 3 January 1989 (1989-01-03) claims 18-28	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2000

Date of mailing of the international search report

03/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4521330	A	04-06-1985	NONE		
US 4795590	A	03-01-1989	AT	71117 T	15-01-1992
			AU	583620 B	04-05-1989
			AU	5735986 A	11-02-1988
			BR	8602401 A	21-01-1987
			CA	1266949 A	20-03-1990
			DE	3683197 A	13-02-1992
			EP	0206548 A	30-12-1986
			FI	861902 A	29-11-1986
			JP	2002993 C	20-12-1995
			JP	7038884 B	01-05-1995
			JP	61272064 A	02-12-1986
			KR	9404621 B	27-05-1994
			MX	169736 B	22-07-1993
			NO	861849 A, B,	01-12-1986
			ZA	8603657 A	30-12-1987

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C Internationale No
PCT/FR 00/00687

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C1103/37 C08G69/40

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C11D C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 521 330 A (F. OLSTOWSKI ET AL.) 4 juin 1985 (1985-06-04) revendications	1
A	US 4 795 590 A (D. KENT ET AL.) 3 janvier 1989 (1989-01-03) revendications 18-28	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boeker, R

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4521330	A	04-06-1985	AUCUN		
US 4795590	A	03-01-1989	AT	71117 T	15-01-1992
			AU	583620 B	04-05-1989
			AU	5735986 A	11-02-1988
			BR	8602401 A	21-01-1987
			CA	1266949 A	20-03-1990
			DE	3683197 A	13-02-1992
			EP	0206548 A	30-12-1986
			FI	861902 A	29-11-1986
			JP	2002993 C	20-12-1995
			JP	7038884 B	01-05-1995
			JP	61272064 A	02-12-1986
			KR	9404621 B	27-05-1994
			MX	169736 B	22-07-1993
			NO	861849 A,B,	01-12-1986
			ZA	8603657 A	30-12-1987